

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-312815

(43)Date of publication of application : 24.11.1998

(51)Int.Cl.

H01M 8/02
B01D 39/14
B01D 69/12
B01J 23/40
B32B 5/18
H01M 4/86
H01M 8/10

(21)Application number : 10-117549

(71)Applicant : JOHNSON MATTHEY PLC

(22)Date of filing : 27.04.1998

(72)Inventor : DENTON JAN

GASCOYNE JOHN MALCOLM

HARDS GRAHAM A

RALPH THOMAS R

(30)Priority

Priority number : 97 9708365 Priority date : 25.04.1997 Priority country : GB

(54) COMPOSITE MEMBRANE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composite ion exchange membrane which has improved dimensional stability and an aptitude for handling and on which ion conductivity and a crossover of gas of a reactive body are not weakened by forming a structure of an embedded ion conductive polymer in a porous support body.

SOLUTION: A porous support body is composed of individual fibers oriented at random, and the one having the hole size larger than 1 μm at least in one direction exists by 50%. The total thickness of a membrane is made thinner than 200 μm to be used in a fuel cell. Fiber to be used is selected from at least one of glass, a polymer, ceramic, quartz, silica, carbon or metal. A diameter of the fiber is set to 0.1 to 50 μm , and its length is desirably set to a range of 0.05 to 300 mm. An ion conductive polymer is an ordinary proton conductive polymer, and this polymer is dissolved in an organic or aqueous solvent, and is applied to the fiber to form the membrane.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Bipolar membrane which is the bipolar membrane which comes to contain the porosity base material of each fiber which carried out orientation at random, and at least one sort of ion conductivity polymers, and is characterized by embedding the ion conductivity polymer in a porosity base material.

[Claim 2] Bipolar membrane which is the bipolar membrane which comes to contain two or more fiber which combines at random, is carried out and forms a porosity base material, and at least one sort of polymer ingredients, and is characterized by embedding the polymer ingredient in a porosity base material.

[Claim 3] At least 50% of the magnitude of each hole in said porosity base material sets in at least one direction, and it is larger bipolar membrane according to claim 1 or 2 than 1 micrometer.

[Claim 4] At least 75% of the magnitude of each hole in said porosity base material sets in at least one direction, and it is larger bipolar membrane according to claim 3 than 1 micrometer.

[Claim 5] Bipolar membrane given in any 1 term of claims 1-4 with the thickness of said film thinner than 200 micrometers.

[Claim 6] Bipolar membrane according to claim 5 with the thickness of said film thinner than 100 micrometers.

[Claim 7] Bipolar membrane given in any 1 term of claims 1-6 as which said fiber is chosen from at least one of glass, a polymer, a ceramic, a quartz, a silica, carbon, or the metals.

[Claim 8] Bipolar membrane according to claim 7 as which said fiber is chosen from at least one of glass, a ceramic, or the quartzes.

[Claim 9] It is bipolar membrane given in any 1 term of claims 1-8 said whose fiber is the thing of the diameter of the range of 0.1 micrometers - 50 micrometers typically.

[Claim 10] It is bipolar membrane given in any 1 term of claims 1-9 said whose fiber is the thing of the die length of the range of 0.05mm - 300mm typically.

[Claim 11] Bipolar membrane given in any 1 term of claims 1-10 which is that to which said ion conductivity polymer is applied with the gestalt of a solution, and the solvent of said solution uses organic nature or water either as a base material.

[Claim 12] Bipolar membrane given in any 1 term of claims 1-11 said whose ion conductivity polymer is a proton conductivity polymer.

[Claim 13] Bipolar membrane according to claim 12 to which said proton conductivity polymer is applied with the gestalt of a water solution.

[Claim 14] Bipolar membrane given in any 1 term of claims 1-13 by which coating of said fiber is carried out with at least one sort of different ingredients before formation of the porosity base material of each fiber which carried out orientation at random.

[Claim 15] Bipolar membrane according to claim 14 to which coating of said fiber is carried out by the ion conductivity polymer.

[Claim 16] Bipolar membrane according to claim 14 to which coating of said fiber is carried out by the non-ion conductivity polymer.

[Claim 17] Bipolar membrane according to claim 14 to which coating of said fiber is carried out with the catalyst.

[Claim 18] Bipolar membrane given in any 1 term of claims 1-17 by which the granular ingredient is built into the interior.

[Claim 19] Bipolar membrane according to claim 18 said whose granular ingredient is a thing with an average grain size of 0.001 micrometers - 10 micrometers.

[Claim 20] Bipolar membrane according to claim 18 or 19 to which coating of said granular ingredient is carried out by at least one of an ion conductivity polymer, a non-ion conductivity polymer, or the catalysts before being incorporated into said film.

[Claim 21] Bipolar membrane given in any 1 term of claims 1-20 in which two or more sorts of fiber which has a different property is put together, and forms the porosity base material.

[Claim 22] Laminating bipolar membrane whose at least one of the layers of these is bipolar membrane given in any 1 term of claims 1-21 coming [two-layer or more polymer content layers than it].

[Claim 23] How to manufacture the bipolar membrane of a publication in any 1 term of claims 1-21 which come to contain preparing the base material with which preliminary formation of each fiber which carried out orientation at random was carried out, and applying said polymer ingredient subsequently.

[Claim 24] How to manufacture the bipolar membrane of a publication in any 1 term of claims 1-21 which come to contain forming the porosity base material of each fiber which carried out orientation at random by adopting a continuous manufacturing method, and infiltrating a polymer ingredient subsequently to said porosity base material.

[Claim 25] The membrane electrode assembly which comes to contain the bipolar membrane of a publication in any 1 term of claims 1-21.

[Claim 26] The fuel cell which comes to contain the bipolar membrane of a publication in any 1 term of claims 1-21.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001] This invention relates to the new bipolar membrane used in electrochemical equipment, especially a fuel cell, and the method of manufacturing this new bipolar membrane.

[0002] The electrochemical cell surely contains the ion conductivity electrolyte of a solid-state or a liquid, and two electrodes with which a desired electrochemical reaction occurs, i.e., an anode, and a cathode in those fundamental level. An electrochemical cell can be found out in the equipment, for example, the fuel cell, the dc-battery, the sensor, electrodialysis reactor, and electrolysis reactor of the existing range for the application of the various range which includes electrolysis of water, chemosynthesis, division of a salt, purification of water, processing of effluent, and metal finishing especially.

[0003] A fuel cell is energy conversion equipment and transforms into electrical energy the chemical energy in which the fuel was stored by generating power combining oxygen in either of the methanols stored as the hydrogen or the liquid stored as a gas, or a gas. Hydrogen or a methanol oxidizes in an anode, and oxygen is returned in a cathode. Both electrodes are gaseous diffusion molds. If an electrolyte does not contact both electrodes, it can be a liquid or a solid-state acid in **** and a special feature, or alkaline. An electrolyte is the film of the polymer of proton conductivity ** solid ion conductivity or in more detail, and the joint structure formed from the film and two gaseous diffusion electrodes is usually known for the proton exchange film fuel cell (PEMFC) as a membrane electrode assembly (MEA) based on the copolymer of a perfluoro-sulfonic acid and tetrafluoroethylene.

[0004] the fault fluoride film with which the electrolyte of the useful solid ion conductivity film is conventionally sold commercially in a fuel cell and other equipments by the available film (NafionR) (I eye E. I. du Pont de Nemours Di NIMOASU- and - company), for example, trade name Nafion, ASHIPU REXX (AciplexR) (Asahi Chemical), and the deflection myon (FlemionR) (Asahi glass KK) -- since -- it is chosen. For the application in PEMFC, typically, the thickness of those film is thinner than 200 micrometers, and ensures ion conductivity of high level. That [one] of the problem experienced using these conventional proton conductivity film used for construction of a PEM fuel cell is a dimensional change which happens when the level of membranous water content (hydration) changes. This is a characteristic problem in the case of manufacture of MEA. The stress generated by change of the hydration in the case of the thermal joint process usually used is because a fully large thing is to destroy [between a catalyst and film or] association of ** between a catalyst and base materials. Furthermore, the dimensional change which happens for change of membranous hydration level makes quite difficult the handling of the film in the case of manufacture of MEA and large area MEA[which specifically exceeds 2 500cm] **. Handling becomes more difficult, so that the film becomes thin. In the thicker (for example, >350micrometer) mold of the film developed for other applications, the charge of "macro" reinforcement, for example, polytetrafluoroethylene (PTFE) textiles, can be incorporated, and such a dimensional change can be made into min. However, these thicker ingredients have too low ion conductivity, in order to use it in PEMFC. The very thin bipolar membrane of ** with thickness thinner than 25 micrometers is indicated by the U.S. Pat. No. 5,547,551 specification (W. it was

transferred to L.Gore & Associates Inc.) including the proton exchange polymer ingredient incorporated into the foaming porosity PTFE film. Kolde et al., Electrochemical Society Proceedings According to Vol.95-23 and p.193-201 (1995), as compared with the unreinforcement film of the former [bipolar membrane / this], dimensional stability is improved remarkably. However, 2 double specific resistance is higher than the pure proton conductivity film 117 with this unmodified ingredient, for example, Nafion, (NafionR) at least (ion conductivity is low).

[0005] In fact, that the specific resistance of the above-mentioned bipolar membrane is more high means that bipolar membrane must be very thinner than the equivalent pure proton conductivity film, in order to maintain the conductivity of the same whole as the equivalent pure proton conductivity film, therefore to maintain the engine performance of a cell. However, decreasing the thickness of bipolar membrane decreases the advantage which can offer bipolar membrane. For example, a limitation is located in the range which can decrease in number membranous thickness. It is because endurance and a life may decrease, the crossover of the gas of the reagent which passes along the film becomes easy to take place and each of them causes the performance degradation of a cell, so that the film is made thin. Furthermore, the problem relevant to the dimensional stability and handling fitness for MEA manufacture may get worse by the thinner film.

[0006] I eye E. I. du Pont de Nemours Di NIMOASU- and - company (E. I.Dupont de Nemours and Co.) (international public presentation WO 95/No. 16730 official report) had the mechanical strength which should be satisfied, and have indicated the approach of manufacturing the nonvesicular film substantially with the very low (it is very thin and almost equal to resistance of the film of a non-strengthened perfluoro-ion-exchange polymer) resistance to ionic conduction by which it was strengthened. Coating of this bipolar membrane is carried out with the ion-exchange film with which the base material of a porosity hydrocarbon, for example, polyolefine, was used, and at least one side of them was formed from the fluorination polymer.

[0007] Therefore, the purpose of this invention is conquering the fault of the conventional pure bipolar membrane by offering the new cluster ion exchange film by which the crossover of the gas of ion conductivity and reagent is not weakened as compared with the same polymer and the matching ion exchange membrane of thickness which is not strengthened [conventional] by having the dimensional stability and handling fitness which were improved. Other purposes of this invention are the approach of manufacturing the bipolar membrane of this invention, and a method of the volume being large, being high yield and low unit cost in detail, and manufacturing bipolar membrane, and are offering the approach as a desirable single continuous process. The purpose of further others has the large volume, are high yield and low unit cost, and is offering the approach of manufacturing MEA.

[0008] Therefore, this invention is bipolar membrane which comes to contain the porosity base material of each fiber which carried out orientation at random, and at least one sort of ion conductivity polymers, and offers the bipolar membrane characterized by embedding the ion conductivity polymer in a porosity base material. Moreover, in this invention, it is the bipolar membrane which comes to contain two or more fiber which combines at random, is carried out and forms a porosity base material, and at least one sort of polymer ingredients, and bipolar membrane ** characterized by embedding the polymer ingredient in a porosity base material is offered.

[0009] Although the porosity base material which has a hole smaller than 1 micrometer in all directions is also within the limits of this invention, typically, a porosity base material has suitably at least 75% of things which have the larger magnitude of a hole than 1 micrometer at least 50% in at least one direction. Because of the application in a fuel cell, the thickness of the membranous sum total is thinner than 200 micrometers, and that of suitable one is preferably thinner than 100 micrometers.

[0010] In x and the direction (setting at a flat surface) of y, orientation of the fiber in a base material is usually carried out at random, and it is making isotropic two-dimensional structure. furthermore, very short fiber -- or die length is typically shorter than 0.2mm -- or fiber equal to it or very thin fiber -- it is typically thinner than the diameter of 1 micrometer, or random orientation including fiber equal to it can be introduced in the direction (a flat surface is penetrated) of z. Fiber suitable in order to use it in this invention includes the fiber of glass, a polymer, a ceramic, a quartz, a silica, carbon, or a metal. Before

using the fiber of carbon or a metal as the film, it needs to carry out electric insulation. Suitably, when using the fiber of a polymer, fiber is not fiber of polytetrafluoroethylene (PTFE) or polyethylene. Suitably, fiber is fiber of glass, a ceramic, a quartz, a silica, carbon, or a metal, and is fiber of glass, a ceramic, or a quartz preferably. The range of 0.1 micrometers - 50 micrometers of diameters is 0.2 micrometers - 20 micrometers preferably typically, and the range of fiber of die length is 0.5mm - 150mm suitably 0.05mm - 300mm. The place which shows the microphotography of the typical base material formed from the glass fiber containing the glass fiber of a diameter with single Fig. 1, this is obtained from a scanning electron microscope and shows clearly the base material of the fiber of each which carried out orientation at random which exists only in x and the direction of y. Fig. 2 shows the base material which has the diameter of a certain range which produces the fiber which has thinner fiber in the direction of z.

[0011] For the application of a PEM fuel cell, an ion conductivity polymer is a proton conductivity polymer, and the example of such a polymer is well known by this contractor. Into the new film of this invention, two or more proton conductivity polymers can be existed, and/or a non-proton conductivity polymer can be included.

[0012] Although the proton conductivity polymer with appropriate using it in this invention includes the following, it is not limited to these.

[0013] 1) The polymer which has structure with the chain which combines and has the side chain fluorinated substantially if needed, and which was fluorinated substantially. These polymers contain the derivative of the derivative of the derivative of a sulfonic group or a sulfonic group, a carboxylic-acid radical, or a carboxylic-acid radical, a phosphonic acid radical, or a phosphonic acid radical, a phosphoric-acid radical, or a phosphoric-acid radical, and/or the mixture of these radicals. Fault polymer fluoride includes available Nafion (NafionR), the deflection myon (FlemionR), and ASHIPU REXX (AciplexR) commercially from I eye E. I. du Pont de Nemours Di NIMOASU (U.S. Pat. No. 3,282,875, 4,329,435, 4,330,654, 4,358,545, 4,417,969, 4,610,762, 4,433,082, and 5,094,995), Asahi glass KK, and the Asahi composition, respectively. Other polymers include what is covered by each specification of U.S. Pat. No. 5,595,676 (Imperial Chemical Industries plc) and U.S. Pat. No. 4,940,525 (Dow Chemical Co.).

[0014] 2) SO₃H, PO₂H₂, PO₃H₂, CH₂PO₃H₂, COOH, The fault fluoride containing the aromatic series ring organic-functions-ized by OSO₃H₂, OPO₂H₂, and OPO₃H₂, or the polymer fluorinated partially, For example, the thing indicated by each official report of the international public presentation WO 95/No. 08581, said WO 95/No. 08581, and this WO 97/No. (Ballard Power Systems) 25369. Moreover, the fault polymer fluoride which is a radiation or carried out the graft chemically is included, and it sets to these fault polymers fluoride. A fault fluoride chain, for example, PTFE, fluorinated ethylene propylene (FEP), A tetrafluoroethylene-ethylene (ETFE) copolymer, a tetrafluoroethylene-perfluoro-alkoxy (PFA) copolymer, Pori (vinyl fluoride) (PVF) and Pori (vinylidene fluoride) (PVDF) are radiations in existence of the monomer which can carry out [organic functions]-izing so that an ion exchange group may be contained, for example, styrene, or are activated by chemical induction.

[0015] 3) the fluorination polymer containing the polymer chain which has a suspension saturation annular radical and at least one ion exchange group combined with the polymer chain through this annular radical, for example, the Europe patent, (EP) -- what is indicated by each specification (Imperial Chemical Industries plc) of No. 0,331,321 and 0,345,964.

[0016] 4) an aromatic series polymer (EP), for example, the Europe patent, -- what is indicated by each specification of No. 0,574,791 and U.S. Pat. No. 5,438,082 (Hoechst AG), for example, a sulfonation poly aryl ether ketone (Moreover, a polymer with an ion-exchange functional value, for example, what is indicated by the international public presentation WO 94/No. 16002 official report (Allied Signal Inc.) and the aromatic series polymer which can carry out a graft chemically, for example, polyether sulphone.)

[0017] 5) The non-fluorinating polymer which includes the following. What [what is indicated by the U.S. Pat. No. 5,468,574 specification (Dais Corporation)] -(ethylene-butylene)- Styrene, styrene - (ethylene-propylene)- The styrene component is organic-functions-ized by sulfonate, the phosphoric-

acid radical, and/or the phosphonic acid radical the copolymer of styrene and acrylonitrile-styrene butadiene rubber and a terpolymer, and here., for example, a hydrocarbon, for example, styrene

[0018] 6) The polymer containing the nitrogen which includes the following. The thing currently indicated by the U.S. Pat. No. 5,599,639 specification (Hoechst Celanese Corporation), for example, a polybenzimidazole alkyl sulfonic acid, polybenzimidazole alkyl, or aryl phosphonate.

[0019] 7) The thing of the arbitration of the above-mentioned polymer which has the ion exchange group permuted by the sulfonyl chloride (SO₂Cl) or sulfonyl fluoride (SO₂F) radical whose melting processing of a polymer is enabled. The polymer of sulfonyl fluoride can be obtained by denaturation in which some precursors to ion exchange membrane are formed or which ion exchange membrane follows. A halogenation sulfonyl part is convertible for a sulfonic acid using a common use technique, for example, hydrolysis.

[0020] Other polymer ingredients which are not proton conductivity polymers can be added to a proton conductivity polymer, or it can instead be used. For example, such a polymer can be used for the application which needs the bipolar film or the perfect anion exchange film. Generally an anion exchange polymer is rather based on quaternary ammonium from the sulfonic group fixed in the proton conductivity polymer. These include for example, a tetra-alkylammonium radical (-N⁺R₃) and a quaternary ammonium core (inside of the toss flex time (TosflexR) film (-N(R₁)(CH₂)_yN⁺(R₃)) (supplied by Tosoh)). However, it is possible that all the above-mentioned proton exchange polymers could have the anion exchange equivalent.

[0021] In addition to at least one sort of ion conductivity polymers, or a proton conductivity polymer, other non-ion conductivity polymer ingredients can be used. The example of such a non-ion conductivity polymer includes the type of PTFE, FEP, PVDF, Viton (VitonR), and a hydrocarbon, for example, polyethylene, polypropylene, and polymethylmethacrylate (polymethylmethacralate).

[0022] It is appropriate to apply this polymer to fiber with the gestalt of a solution, and the solvent of a solution can use organic nature or water either as a base material. All the solvents of the above-mentioned polymer can denaturalize so that the mixture of/or the above-mentioned solvent may be included in a protic solvent like water, a methanol and/or other fatty alcohol, the ether, an acetone, a tetrahydrofuran (THF), n-methyl pyrrolidone (NMP), dimethyl sulfoxide (DMSO), dimethylformamide (DMF), dimethylacetamide (DMAc), a sulfuric acid, or a phosphoric acid, and a list or it may include. However, it was found out that a water solution is [of a polymer which is indicated by the Europe (patent EP) No. 0,731,520 specification] substantially desirable.

[0023] The 1st advantage of this invention is that manufacture the bipolar membrane of the dimensional stability of independence nature, and larger handling fitness arises. Therefore, for the film of this invention, since dimensional stability is high, the porosity base material which is downward so that it may mention later is ***** much more by the continuous manufacture approach of the large volume again. It is ***** much more by manufacture of MEA of the volume with larger handling than the level of the thin film of the difficult advanced technology in the case of the MEA manufacture for the dimensional change to which the manufacture of the thinner film of membranous dimensional stability is attained from a high thing, and this thin film gets worse with the increment in the level of water content.

[0024] I hear that the bipolar membrane which has the both sides of a crossover of the ion conductivity of a proper substantially similar to the crossover of the conductivity of a proper which the unreinforcement ion conductivity film of the thickness with which the same polymer ranks shows, and the gas of reagin, and the gas of reagin is obtained, and there are other advantages of the bipolar membrane of this invention. This shows the advantage which must decrease membranous thickness substantially and which exceeded the bipolar membrane of a publication in reference, in order to acquire appropriate conductivity.

[0025] Other advantages of this invention are that the flexibility for adjusting the membranous property required of a specific application and/or specific conditions is large. Coating fiber with at least one sort of different ingredients before formation of a porosity base material, and acquiring the additional property required of a specific application has a useful thing. Fiber can be coated with the ion-exchange

polymer ingredient which has a different property, for example, ion exchange capacity, or the equivalent (EW), and molecular weight, and the water transport property of the film to produce can be changed. Moreover, fiber can be coated with other non-ion conductivity polymers, and can change those surface characteristics, for example, is coated with the type of PTFE, FEP, PVDF, Viton (VitonR), and a hydrocarbon, for example, polyethylene, polypropylene, and polymethylmethacrylate, can make a hydrophobic area in a base material, or can coat it with amorphous silica, and can generate the front face of a hydrophilic property further. Furthermore, the water of the product which this fiber could give platinum as a catalyst, and could be made to combine the hydrogen and oxygen as reagent which can be diffused through the film concerned, especially the thinner film (known as a gaseous diffusion crossover), and was generated such carries out the operation which reinforces the humid property of the film concerned.

[0026] Moreover, incorporating a granular ingredient in the film, and making a part effective in migration of a proton increase, and/or making a part effective in the water maintenance in a base material increase has a useful thing. 0.001 micrometers - 10 micrometers of 0.01 micrometers - 5 micrometers of average grain size come out preferably, and a certain acid alumina, a silica, a titanium dioxide, a zirconium dioxide, zirconium silicate, tungstic oxide, tin oxide, and an ingredient like a zeolite are the examples of the suitable particle which can be used. First, a granular ingredient can be coated with the polymer of for example, a conductive polymer, the hydrophobicity of non-conductivity, or a hydrophilic property, or a catalyst.

[0027] In one mode of this invention, the fiber of two or more types of a different property is used, and the porosity base material which was mixed together and mixed by homogeneity is formed.

[0028] In other modes, the cascade screen whose at least one layer of those layers is the bipolar membrane of this invention is offered coming [two or more polymer content layers]. When forming the cascade screen which comes to contain the layer of two or more bipolar membrane of this invention, each class can contain the same, the identities which could contain the different fiber and the different porosity base material of a type, and was embedded in the porosity base material of the layer of each bipolar membrane, or a different polymer ingredient of a type. If such the laminating structure is used, for example, the property of an opposite cascade screen can be adjusted to the anode side in MEA of the fuel cell of the proton exchange film, and a cathode side, management of the water in a fuel cell can be improved, or the substantive part of a cascade screen can be formed using the proton conductivity film of low cost.

[0029] The bipolar membrane of this invention is suitable for manufacture of low cost. The film can be manufactured by one of the two general approaches. The film can be manufactured by preparing the porosity base material with which preliminary formation of each fiber which carried out orientation at random was carried out, and subsequently applying a polymer ingredient. This can be carried out by many coating methods, for example, a print, rolling, K bar, the doctor blade method, the spray, or thin film flow casting.

[0030] By adopting a continuous manufacturing method, the manufacturing method with the desirable bipolar membrane of this invention forms the porosity base material of each fiber which carried out orientation at random, and consists of subsequently to a base material infiltrating a polymer ingredient. A continuous manufacturing method can be based on a paper manufacture technique, calendering, or extrusion. for example, fiber distribute in water, a thin slurry form by the approach based on a paper manufacture technique, subsequently said slurry make control and deposit on the bed of the mesh which move, the continuous structure form, this solid content dehydrate, the desiccation compression of the fiber carry out, coating/the restoration of a base material do with a nip roll, and, subsequently a film compress / dry with the solution of a polymer ingredient under the condition of still more suitable time amount / pressure / temperature. Moreover, it can extrude under the temperature/pressure which had the mixture of fiber and the solution of a polymer ingredient controlled, and the sheet of the bipolar membrane of fiber/polymer can be manufactured. In one mode, preliminary coating of the fiber can be carried out with at least one sort of ingredients. In other modes, a particulate matter can be added into a fiber content slurry and/or a polymer ingredient. First, a particulate matter can be coated with the

polymer of for example, an ion conductivity polymer, the hydrophobicity of non-conductivity, or a hydrophilic property, or a catalyst. Subsequently, the film is formed by one of the above-mentioned continuous manufacturing methods.

[0031] The main advantages which use the continuous manufacture approach like the paper manufacture technique of common use are bipolar membrane's being easily manufactured in a number smaller than the bipolar membrane of the advanced technology of processes, therefore confirming bipolar membrane in cost much more, and considering as a valuable thing commercially. Moreover, it is the continuous die length of a large number meter, and it is equal to 1 meter, or the film of larger width of face than it can be manufactured by the very effective approach in cost.

[0032] This invention relates to the membrane electrode assembly which is what bipolar membrane depends on this invention, and its manufacture approach again. The field of further others of this invention is related with the fuel cell which comes to contain bipolar membrane and its manufacture approach of this invention. Other advantages are being able to form a membrane electrode assembly in the same rate as the ability manufacturing each component of each combining at least one electrode which is indicated by the Europe (patent application EP) No. 0,791,974 specification by these people, and the film of this invention. This invention is not limited to use of the bipolar membrane in a fuel cell, but the electrochemical equipment of the arbitration which comes to contain the bipolar membrane of this invention enters within the limits of this invention.

[0033]

[Example] The following example explains this invention further. These examples do not limit this invention.

[0034] Example 1 - (bipolar membrane 1)

The base material (provided more for Technical Fibre Products and British can BURIA state Kendall as glass tissue Optimat 201 of 10 g/m²) of a nonwoven glass fiber with which preliminary formation of 3 was carried out the consistency of 0.2g/cm has been arranged on the sheet of Sintering PTFE, and the perfluoro-sulfonic-acid water solution was applied to this glass fiber tissue as indicated by the Europe (patent EP) No. 0,731,520 specification. the base material (Technical Fibre Products and British can BURIA state Kendall -- since -- provided as a fiberglass mat of 15 g/m² supplied as "a super period of treatment M (Supercool M)") of the nonwoven glass micro fiber with which preliminary formation of consistency 0.25 g/cm³ was carried out -- glass tissue / aqueosity Nafion layer -- applying -- Optimat Other layers of 201 glass tissue were made to deposit on the upper part. This base material was filled up with aqueosity Nafion, 13.0mg /of sum totals of the addition of solid-state Nafion was set to 2 cm, it dried in the perimeter room temperature, and the bipolar membrane of firm handling fitness with a thickness of 180 micrometers was manufactured.

[0035] The electrode (0.60mg(Pt) / cm²) which contains a carbon support platinum catalyst as the electrode (0.25mg(Pt) / cm²) which contains carbon support platinum / ruthenium catalyst as an anode, and a cathode was used, and bipolar membrane 1 was formed in MEA. Evaluation of MEA containing bipolar membrane 1 was carried out in the perfect single fuel cell. In the cell temperature of 80 degrees C, H₂-/air was used as reagin, and respectively, it set about H₂ in the pressure of 30psig(s) (a pound / square inch gage), and the list, set to the stoichiometry value of the reagin of 2.0 about 1.5 and air, and polarization of an electrical potential difference was plotted as a function of current density about MEA. The engine performance of a 0.685V and generation cell called [in / 538mA/cm / 2] 0.544V is [in / 323mA // 2] equal to the engine performance attained using MEA of the advanced technology which manufactured from non-strengthened Nafion (NafionR) 117 film of the same thickness, and was used as bipolar membrane 1 cm.

[0036] Example 2 - (bipolar membrane 2)

it was made to distribute in deionized water (500cm³), mixing the mixture of the glass fiber (an A20BC mold, Schuller International Group Inc., Colorado 80217 Denver, and a post-office box 5108 -- since -- available) (0.267g) to which beating of the 12mm fiber length was carried out, and a glass micro fiber (Evanite 608, Evanite FibreCorporation, and U.S. Oregon KOBARISU -- since -- available) (0.533g) From the mixture to produce, by the approach of the single process based on the principle of a paper

manufacture technique, the nonwoven base material of this invention was manufactured and sheet size was set to 2 214cm with standard SCA sheet formation equipment (AB Lorentzen & Wettre, Sweden country Stockholm S-163 93, post office box 4). This sheet was air-dried in 100 degrees C. A microphotography is shown for the obtained sheet in Fig. 2.

[0037] The base material of a nonwoven glass fiber has been arranged on the sheet of Sintering PTFE, and the perfluoro-sulfonic-acid water solution was applied to the matrix of a glass fiber as indicated by the Europe (patent EP) No. 0,731,520 specification. This structure was filled up with the water solution of Nafion, the sum total of the addition of solid-state Nafion was made into 11.2 mg/cm², and membranous thickness was set to 70 micrometers. In the cell temperature of 80 degrees C, H₂/O₂ were used as reagent, and respectively, it set about H₂ in the pressure of 30psig(s), and the list, set [bipolar membrane 2 was formed in the membrane electrode assembly (MEA) as indicated by Example 1, and] to the stoichiometry value of the reagent of 10.0 about 1.5 and O₂, and the fuel cell estimated bipolar membrane 2. The plot of cell potential to current density is shown in Fig. 3. As this showed, the outstanding cell engine performance was obtained from MEA containing the bipolar membrane of this invention.

[0038] Example 3 - (bipolar membrane 3)

it was made to distribute in deionized water (500cm³), mixing the mixture of the glass fiber (an A20BC mold, Schuller International Group Inc., Colorado 80217 Denver, and a post-office box 5108 -- since -- available) (0.7g) to which beating of the 12mm fiber length was carried out, and a glass micro fiber (Evanite 608, Evanite Fibre Corporation, and U.S. Oregon KOBARISU -- since -- available) (1.4g) From the mixture to produce, by the approach of the single process based on the principle of a paper manufacture technique, the nonwoven base material of this invention was manufactured and sheet size was made into the diameter of 330mm (855.3cm²) with special order sheet formation equipment (generally actuation is similar in the sheet manufacturing installation used in Example 2). This sheet was air-dried in 105 degrees C. The spray of the 5% solution in low-grade fatty alcohol (Solutions Technologies Inc., U.S. Pennsylvania 19357 man DIN hole) of Nafion (NafionR) 1100EW was carried out to this base material, and 0.42mg /of additions of desiccation Nafion was set to 2 cm.

[0039] The base material by which reserve coating was carried out has been arranged on the sheet of Sintering PTFE, and the perfluoro-sulfonic-acid water solution was applied to the base material of a glass fiber as indicated by the Europe (patent EP) No. 0,731,520 specification. When this base material was filled up with aqueous Nafion and it dried completely, the sum total of a solid-state Nafion addition became 18.04 mg/cm². After applying a pressure in the temperature exceeding 150 degrees C, the thickness of the produced film was 59 micrometers. In the cell temperature of 80 degrees C, H₂-/air was used as reagent, and respectively, it set about H₂ in the pressure of 30psig(s), and the list, set [bipolar membrane 3 was formed in MEA, and] to the stoichiometry value of the reagent of 2.0 about 1.5 and air, and the fuel cell estimated bipolar membrane 3. The plot of cell potential to current density is shown in Fig. 4, and the engine performance is equal to MEA of the unreinforcement film of the same thickness, for example, the advanced technology using Nafion 112.

[0040] Example 4 - (bipolar membrane 4)

it was made to distribute in deionized water (500cm³), mixing the mixture of the glass fiber (an A20BC mold, Schuller International Group Inc., Colorado 80217 Denver, and a post-office box 5108 -- since -- available) (0.18g) to which beating of the 12mm fiber length was carried out, and a glass micro fiber (Evanite 608, Evanite Fibre Corporation, and U.S. Oregon KOBARISU -- since -- available) (0.37g) From the mixture to produce, by the approach of the single process based on the principle of a paper manufacture technique, the nonwoven base material of this invention was manufactured and sheet size was made into the diameter of 330mm (855.3cm²) with special order sheet formation equipment (generally actuation is similar in the sheet manufacturing installation used in Example 2). This base material was air-dried in 105 degrees C. Thereby, the thickness of a base material was set to about 25 micrometers. The microphotography of the obtained base material is indicated to Fig. 5. The spray of the 5% solution in low-grade fatty alcohol of Nafion 1100EW (Solutions Technologies Inc., U.S. Pennsylvania 19357 man DIN hole) was carried out to this nonwoven base material, and 0.24mg /of

additions of desiccation Nafion was set to 2 cm.

[0041] The base material of a glass fiber by which reserve coating was carried out has been arranged on the sheet of Sintering PTFE, and the perfluoro-sulfonic-acid water solution was applied to the base material of a glass fiber as indicated by the Europe (patent EP) No. 0,731,520 specification. When this base material was filled up with aqueous Nafion and it dried completely, the sum total of a solid-state Nafion addition became 4.7 mg/cm². Thereby, the bipolar membrane of firm handling fitness with a thickness of 25 micrometers was manufactured. It manufactured, as the sheet of three sheets of the bipolar membrane of a glass fiber was mentioned above, and in temperature higher than 150 degrees C, the laminating was carried out together, and the film with the perfect thickness of 60 micrometers was formed. The laminating bipolar membrane 4 was formed in MEA, H₂-/air was used as reagent in the cell temperature of 80 degrees C, and the laminating bipolar membrane 4 was respectively evaluated [air / 1.5 and] by the fuel cell in the stoichiometry value of the reagent of 2.0 about the pressure of 30psig(s), and H₂. The plot of cell potential to current density is shown in Fig. 6, and the engine performance is equal to MEA of the unreinforcement film of the same thickness, for example, the advanced technology using Nafion 112.

[0042] Example 5 - (bipolar membrane 5)

the micro fiber of a quartz was obtained by putting in the filter (a QM-A mold, Whatman International Ltd, and the British maid stone -- since -- available) of the micro fiber of a quartz into hot water, and subsequently distributing them using a high-speed mechanical paddle type agitator. Subsequently, this micro fiber was filtered and it dried. It was made to distribute in deionized water (500cm³), mixing the micro fiber (0.61g) of a quartz. From the mixture to produce, by the approach of the single process based on the principle of a paper manufacture technique, the base material of this invention was manufactured and sheet size was made into the diameter of 330mm (855.3cm²) with special order sheet formation equipment (generally actuation is similar in the sheet manufacturing installation used in Example 2). This base material was air-dried in 105 degrees C. Thereby, the thickness of a base material became that [about 45-micrometer]. The spray of the 5% solution in low-grade fatty alcohol of Nafion 1100EW (Solutions Technologies Inc., U.S. Pennsylvania 19357 man DIN hole) was carried out to this nonwoven base material, and 0.33mg /of additions of desiccation Nafion was set to 2 cm.

[0043] The nonwoven base material of a quartz fiber by which reserve coating was carried out has been arranged on the sheet of Sintering PTFE, and the perfluoro-sulfonic-acid water solution was applied to the base material of a quartz fiber as indicated by the Europe (patent EP) No. 0,731,520 specification. When this base material was filled up with aqueous Nafion and it dried completely, the sum total of a solid-state Nafion addition became 4.8 mg/cm². It manufactured, as the sheet of three sheets of the bipolar membrane based on a quartz fiber was mentioned above, and in the temperature exceeding 150 degrees C, the laminating was carried out together, and bipolar membrane with a thickness of 80 micrometers was formed. In the cell temperature of 80 degrees C, H₂-/air was used as reagent, and respectively, it set about H₂ in the pressure of 30psig(s), and the list, set [the laminating bipolar membrane 5 was formed in MEA and] to the stoichiometry value of the reagent of 2.0 about 1.5 and air, and the fuel cell estimated the laminating bipolar membrane 5. The plot of cell potential to current density is shown in Fig. 7, and the engine performance is equal to MEA of the unreinforcement film of the same thickness, for example, the advanced technology using Nafion 112.

[0044] Current density is maintained for a single cell which is indicated by Example 5 containing MEA formed from example 6 bipolar membrane 5 to 538 mA/cm². For example, F.N.Buchi et al. as indicated by al.J.Electrochem.Soc., and 142 and 1895 (1995) It evaluated about the stability of the engine performance by using a current interruption technique and pursuing the membrane resistance of cell potential and a site with time. As Fig. 8 shows, MEA shows stable cell potential after actuation of the continuous fuel cell of 500 hours. Furthermore, Fig. 8 shows the measured value of membrane resistance with time, and it is shown again that this does not change substantially from 0.113-ohmcm² at the time of initiation of a trial of membrane resistance to 112-ohmcm² after actuation of 500 hours. The bipolar membrane of this invention shows the stability which was excellent in the PEMFC environment.

[0045] Membranous specific resistance is calculated by the ratio of example 7 area membrane resistance

($\Omega \cdot \text{cm}^2$) / film thickness (cm), the specific resistance of this film is used, and it compares with the specific resistance of the film of various thickness. The specific resistance of the condition of the bipolar membrane of this invention and the pure non-strengthened Nafion film of the advanced technology was measured in MEA manufactured as indicated by Example 1 by measuring the membrane resistance of the site in a fuel cell using a current interruption technique, and breaking by film thickness in MEA measured from the microanalysis (EPMA) microphotography of an electron probe. The plot of the specific resistance to the current density which MEA generated is shown in Fig. 9. As this shows, the bipolar membrane of this invention has the specific resistance which is equal to the film of the pure Nafion (NafionR) family.

[0046] It is important for Example 8 and the film of PEMFC that too much rate of a crossover of the gas of O₂ from H₂ and a cathode to the anode from an anode to a cathode is not shown. Since the diffusion rate of H₂ is higher, it is a problem from diffusion of O₂ which generally passes along the film.

Although the crossover rate of the gas of H₂ which passes along the film in MEA indicated for Example 7 was measured in the fuel cell, electrical energy was not generated at it, i.e., under open circuit conditions. Inactive N₂ gas (it deoxidized) was rather passed in the cathode of a fuel cell from air or O₂, and H₂ was passed in the anode of a fuel cell. In order to remove all the traces of O₂ from a cathode, after making sufficient time amount go through, the current for oxidization of the hydrogen which passes the film and goes to a cathode (this determines a rate) was measured using a potentiostat/galvanostat, and it changed into the crossover rate of the gas of H₂. The plot from which the crossover rate of the gas of H₂ to the film thickness about MEA was obtained is shown in Fig. 10. As this shows, the bipolar membrane of this invention shows the crossover rate of the gas which is equal to the pure Nafion film. The crossover rate of the gas which passes along the bipolar membrane of this invention is the amount of H₂ currently supplied to the anode smaller than 0.01%. The bipolar membrane of this invention is airtight.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-312815

(43) 公開日 平成10年(1998)11月24日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	E
B 0 1 D 39/14		B 0 1 D 39/14	B
69/12		69/12	
B 0 1 J 23/40		B 0 1 J 23/40	M
B 3 2 B 5/18		B 3 2 B 5/18	
審査請求 未請求 請求項の数26 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平10-117549	(71) 出願人	590004718 ジョンソン マッセイ バブリック リミ ティド カンパニー イギリス国, ロンドン エスタブリュ1 5 ビーキュー, トラファルガー スクエ ア, コックスパー ストリート 2-4
(22) 出願日	平成10年(1998) 4月27日	(72) 発明者	ジャン、デントン イギリス国レディング、ニューリン、ガー デンス、9
(31) 優先権主張番号	9 7 0 8 3 6 5 . 3	(74) 代理人	弁理士 佐藤 一雄 (外2名)
(32) 優先日	1997年4月25日		
(33) 優先権主張国	イギリス (G B)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 複合膜

(57) 【要約】

【課題】 改良された寸法安定性および取扱適性を有し、そして同一のポリマーおよび匹敵する厚さの従来の未強化のイオン交換膜に比較して、イオン伝導性および反応体の気体のクロスオーバーが弱体化されていない新規な複合イオン交換膜を提供すること。

【解決手段】 無作為に延伸された個々の繊維の多孔質支持体と、少なくとも1種のイオン伝導性ポリマーとからなる複合膜であって、イオン伝導性ポリマーが多孔質支持体内に埋め込まれていることを特徴とする、複合膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】無作為に配向した個々の繊維の多孔質支持体と、少なくとも1種のイオン伝導性ポリマーを含んでなる複合膜であって、イオン伝導性ポリマーが多孔質支持体内に埋め込まれていることを特徴とする、複合膜。

【請求項2】無作為に組み合わせられて多孔質支持体を形成する複数の繊維と、少なくとも1種のポリマー材料とを含んでなる複合膜であって、ポリマー材料が多孔質支持体内に埋め込まれていることを特徴とする、複合膜。

【請求項3】前記多孔質支持体内の個々の孔の大きさの少なくとも50%が少なくとも1つの方向において1 μ mより大きい、請求項1または2に記載の複合膜。

【請求項4】前記多孔質支持体内の個々の孔の大きさの少なくとも75%が少なくとも1つの方向において1 μ mより大きい、請求項3に記載の複合膜。

【請求項5】前記膜の厚さが200 μ mより薄い、請求項1～4のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項6】前記膜の厚さが100 μ mより薄い、請求項5に記載の複合膜。

【請求項7】前記繊維がガラス、ポリマー、セラミック、石英、シリカ、炭素または金属の少なくとも1つから選択される、請求項1～6のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項8】前記繊維がガラス、セラミックまたは石英の少なくとも1つから選択される、請求項7に記載の複合膜。

【請求項9】前記繊維が典型的には0.1 μ m～50 μ mの範囲の直径のものである、請求項1～8のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項10】前記繊維が典型的には0.05mm～300mmの範囲の長さのものである、請求項1～9のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項11】前記イオン伝導性ポリマーが溶液の形態で塗布され、前記溶液の溶媒が有機性または水性のいずれかを基材とするものである、請求項1～10のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項12】前記イオン伝導性ポリマーがプロトン伝導性ポリマーである、請求項1～11のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項13】前記プロトン伝導性ポリマーが水溶液の形態で塗布されている、請求項12に記載の複合膜。

【請求項14】無作為に配向した個々の繊維の多孔質支持体の形成前に、前記繊維が少なくとも1種の異なる材料でコーティングされている、請求項1～13のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項15】前記繊維がイオン伝導性ポリマーでコーティングされている、請求項14に記載の複合膜。

【請求項16】前記繊維が非イオン伝導性ポリマーでコーティングされている、請求項14に記載の複合膜。

【請求項17】前記繊維が触媒でコーティングされている、請求項14に記載の複合膜。

【請求項18】粒状材料が内部に組込まれている、請求項1～17のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項19】前記粒状材料が0.001 μ m～10 μ mの平均粒度のものである、請求項18に記載の複合膜。

【請求項20】前記膜の中に組込まれる前に、前記粒状材料がイオン伝導性ポリマー、非イオン伝導性ポリマーまたは触媒の少なくとも1つでコーティングされている、請求項18または19に記載の複合膜。

【請求項21】異なる特性を有する繊維が2種以上組み合わせられて多孔質支持体を形成している、請求項1～20のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項22】2層またはそれより多いポリマー含有層を含んでなり、これらの層の少なくとも1つが請求項1～21のいずれか一項に記載の複合膜である、積層複合膜。

【請求項23】無作為に配向した個々の繊維の予備形成された支持体を用意し、次いで前記ポリマー材料を塗布することを含んでなる、請求項1～21のいずれか一項に記載の複合膜を製造する方法。

【請求項24】連続的製造法を採用することによって無作為に配向した個々の繊維の多孔質支持体を形成し、次いで前記多孔質支持体にポリマー材料を含浸させることを含んでなる、請求項1～21のいずれか一項に記載の複合膜を製造する方法。

【請求項25】請求項1～21のいずれか一項に記載の複合膜を含んでなる膜電極アセンブリー。

【請求項26】請求項1～21のいずれか一項に記載の複合膜を含んでなる燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、電気化学的装置、特に燃料電池において使用される新規な複合膜、およびこの新規な複合膜を製造する方法に関する。

【0002】電気化学的電池は、必ず、それらの基本的レベルにおいて、固体または液体のイオン伝導性電解質と、所望の電気化学的反応が起こる2つの電極、すなわち、アノードおよびカソードとを含んでいる。電気化学的電池は、なかでも水の電解、化学合成、塩の分割、水の精製、流出液の処理、および金属の仕上げを包含する多様な範囲の用途のためのある範囲の装置、例えば、燃料電池、バッテリー、センサー、電気透析リアクターおよび電解リアクターにおいて見出すことができる。

【0003】燃料電池はエネルギー変換装置であり、気体として貯蔵された水素または液体若しくは気体として貯蔵されたメタノールのいずれかを、酸素と組み合わせることで電力を発生させることによって、その燃料の貯蔵された化学的エネルギーを電気エネルギーに変換する。水素またはメタノールはアノードにおいて酸化され、そして

酸素はカソードにおいて還元される。双方の電極は気体拡散型である。電解質は双方の電極に接触しなくてはならず、そして特質が酸性またはアルカリ性の、液体または固体であることができる。プロトン交換膜燃料電池(PEMFC)では、電解質は固体のイオン伝導性、またはさらに詳しくはプロトン伝導性、のポリマーの膜であり、通常ペルフルオロスルホン酸およびテトラフルオロエチレンのコポリマーに基づき、そして膜と、2つの気体拡散電極とから形成された結合構造物は膜電極アセンブリー(MEA)として知られている。

【0004】従来、燃料電池および他の装置において有用な固体のイオン伝導性膜の電解質は、商業的に入手可能な膜、例えば、商品名ナフィオン(Nafion[®]) (イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー)、アシプレックス(Aciple[®]) (旭化成)およびフレミオン(Flemion[®]) (アサヒ・ガラスKK)で販売されている過フッ化膜、から選択される。PEMFCにおける用途のために、それらの膜の厚さは、典型的には200 μ mより薄く、高いレベルのイオン伝導性を確実にしている。PEM燃料電池の構築に使用されるこれらの従来のプロトン伝導性膜を使用して経験される問題の1つのは、膜の水含量(水和)のレベルが変化するとき起こる寸法変化である。これはMEAの製作の際の特有の問題である。なぜなら、通常使用される熱的結合プロセスの際の水和の変化により生成する応力は、触媒と膜との間、または触媒と支持体との間、の結合を破壊するのに十分に大きいことがあるからである。さらに、膜の水和レベルの変化のために起こる寸法変化は、MEA、具体的には、例えば500cm²を超えるような大きい面積MEA、の製作の際の膜の取扱いをかなり困難とする。膜が薄くなるほど、取扱いはより困難となる。他の用途のために開発された膜のより厚い(例えば、>350 μ m)型では、「マクロ」強化材料、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)織物を組込んで、このような寸法変化を最小にすることができている。しかしながら、これらのより厚い材料はPEMFCにおいて使用するためにはイオン伝導性が低すぎる。米国特許第5,547,551号明細書(W. L. Gore & Associates Inc. に譲渡された)には、発泡多孔質PTFE膜の中に組込まれたプロトン交換ポリマー材料を含み、厚さが25 μ mより薄い、の極めて薄い複合膜が記載されている。Kolde et al., Electrochemical Society Proceedings Vol. 95-23, p. 193-201 (1995)によれば、この複合膜は従来の非強化膜に比較して、寸法安定性が著しく改良されている。しかしながら、この材料は未改質の純粋なプロトン伝導性膜、例えば、ナフィオン(Nafion[®])117よりも少なくとも2倍比抵抗が高い(イオン伝導性が低い)。

【0005】上記複合膜の比抵抗がより高いことは、実際には、同等の純粋なプロトン伝導性膜と同一の全体の伝導性を維持し、従って電池の性能を維持するためには、複合膜が同等の純粋なプロトン伝導性膜よりも非常に薄くなくてはならないことを意味する。しかしながら、複合膜の厚さを減少させることは複合膜が提供できる利点を減少させる。例えば、膜の厚さを減少できる範囲には限界がある。なぜなら、膜を薄くするほど、耐久性および寿命は減少することがあり、そして膜を通る反応体の気体のクロスオーバーが起りやすくなり、それらはいずれも電池の性能の低下を招くからである。さらに、MEA製作のための寸法安定性および取扱適性に関連する問題はより薄い膜では悪化することがある。

【0006】イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー(E. I. DuPont de Nemours and Co.)

(国際公開WO95/16730号公報)は、満足すべき機械的強度を有し、かつ、イオン伝導に対する抵抗が非常に低い(非常に薄くて未強化のペルフルオロイオン交換ポリマーの膜の抵抗にほぼ等しい)強化された実質的に非多孔質の膜を製造する方法を記載している。この複合膜は多孔質炭化水素の支持体、例えば、ポリオレフィンを利用し、そしてその少なくとも1つの側が、フッ素化ポリマーから形成されたイオン交換フィルムでコーティングされている。

【0007】したがって、本発明の目的は、改良された寸法安定性および取扱適性を有し、そして同一のポリマーおよび匹敵する厚さの従来の未強化のイオン交換膜に比較して、イオン伝導性および反応体の気体のクロスオーバーが弱体化されていない新規な複合イオン交換膜を提供することによって、従来の純粋な複合膜の欠点を克服することである。本発明の他の目的は、本発明の複合膜を製造する方法、詳しくは、体積が大きく、高い収率および低い単位コストで、複合膜を製造できる方法であって、好ましくは単一の連続的工程としての方法、を提供することである。さらに他の目的は、体積が大きく、高い収率および低い単位コストで、MEAを製造する方法を提供することである。

【0008】したがって、本発明は、無作為に配向した個々の繊維の多孔質支持体と、少なくとも1種のイオン伝導性ポリマーとを含んでなる複合膜であって、イオン伝導性ポリマーが多孔質支持体内に埋め込まれていることを特徴とする複合膜、を提供する。また、本発明では、無作為に組み合わせられて多孔質支持体を形成する複数の繊維と、少なくとも1種のポリマー材料とを含んでなる複合膜であって、ポリマー材料が多孔質支持体内に埋め込まれていることを特徴とする複合膜、が提供される。

【0009】あらゆる方向において1 μ mより小さい孔をもつ多孔質支持体も本発明の範囲内であるが、多孔質支持体は、典型的には、少なくとも1つの方向において

孔の大きさが $1\mu\text{m}$ より大きいものが少なくとも50%、適当には少なくとも75%ある。適当なのは、燃料電池における用途のために、膜の合計の厚さは $200\mu\text{m}$ より薄く、好ましくは $100\mu\text{m}$ より薄い。

【0010】支持体内の繊維は通常xおよびy方向（平面において）において無作為に配向して2次元の等方性構造を作っている。さらに、非常に短い繊維、典型的には長さが 0.2mm より短いか若しくはそれに等しい繊維、または非常に細い繊維、典型的には直径 $1\mu\text{m}$ より細いか若しくはそれに等しい繊維を含めて、z方向（平面を貫通する）に無作為な配向を導入することができる。本発明において使用するために適当な繊維は、ガラス、ポリマー、セラミック、石英、シリカ、炭素または金属の繊維を包含する。炭素または金属の繊維は、膜にする前に電気絶縁することが必要である。適当には、ポリマーの繊維を使用する場合、繊維はポリテトラフルオロエチレン（PTFE）またはポリエチレンの繊維ではない。適当には、繊維はガラス、セラミック、石英、シリカ、炭素または金属の繊維であり、好ましくはガラス、セラミック、または石英の繊維である。繊維は典型的には直径が $0.1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.2\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ の範囲であり、そして長さが $0.05\text{mm}\sim 300\text{mm}$ 、適当には $0.5\text{mm}\sim 150\text{mm}$ の範囲である。第1図は、単一の直径のガラス繊維を含有するガラス繊維から形成された典型的な支持体の顕微鏡写真を示すところ、これは走査電子顕微鏡から得られ、そしてxおよびy方向にのみある無作為に配向した個々の繊維の支持体を明瞭に示すものである。第2図は、より細い繊維がz方向にある繊維を生ずる、ある範囲の直径を有する支持体を示す。

【0011】PEM燃料電池の用途のためには、イオン伝導性ポリマーはプロトン伝導性ポリマーであり、このようなポリマーの例は当業者によく知られている。本発明の新規な膜の中に、2以上のプロトン伝導性ポリマーが存在することができ、および／または非プロトン伝導性ポリマーを含めることができる。

【0012】本発明において使用するのが適当なプロトン伝導性ポリマーは、下記のを包含するが、これらに限定されるものではない。

【0013】1) 実質的にフッ素化された側鎖を必要に応じて結合して有する実質的にフッ素化された炭素鎖をもつ構造を有するポリマー。これらのポリマーはスルホン酸基若しくはスルホン酸基の誘導体、カルボン酸基若しくはカルボン酸基の誘導体、ホスホン酸基若しくはホスホン酸基の誘導体、リン酸基若しくはリン酸基の誘導体および／またはこれらの基の混合物を含有する。過フッ化ポリマーは、それぞれ、イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス（米国特許第3,282,875号、同第4,329,435号、同第4,330,654号、同第4,358,545号、同第4,417,969号、

同第4,610,762号、同第4,433,082号および同第5,094,995号）、アサヒ・ガラスK Kおよび旭合成から商業的に入手可能なナフイオン（Nafion[®]）、フレミオン（Flemion[®]）およびアシプレックス（Aciplex[®]）を包含する。他のポリマーは、米国特許第5,595,676号（Imperial Chemical Industries plc）および米国特許第4,940,525号（Dow Chemical Co.）の各明細書によりカバーされるものを包含する。

【0014】2) SO_3H 、 PO_2H_2 、 PO_3H_2 、 $\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 COOH 、 OSO_3H_2 、 OPO_2H_2 、 OPO_3H_2 で官能化された、芳香族環を含有する過フッ化または部分的にフッ素化されたポリマー、例えば、国際公開WO95/08581号、同WO95/08581号および同WO97/25369号（Ballard Power Systems）の各公報に記載されているもの。また、放射線または化学的にグラフトした過フッ化ポリマーが包含され、これらの過フッ化ポリマーにおいて、過フッ化炭素鎖、例えば、PTFE、フッ素化エチレン-プロピレン（FEP）、テトラフルオロエチレン-エチレン（ETFE）コポリマー、テトラフルオロエチレン-ペルフルオロアルコキシ（PFA）コポリマー、ポリ（フッ化ビニル）（PVF）およびポリ（フッ化ビニリデン）（PVDF）は、イオン交換基を含有するように官能化できるモノマー、例えば、スチレンの存在において放射線または化学的誘導により活性化されている。

【0015】3) 垂下飽和環状基と、この環状基を通してポリマー鎖に結合された少なくとも1つのイオン交換基とを有するポリマー鎖を含有するフッ素化ポリマー、例えば、欧州特許（EP）第0,331,321号および同第0,345,964号の各明細書（Imperial Chemical Industries plc）に開示されているもの。

【0016】4) 芳香族ポリマー、例えば、欧州特許（EP）第0,574,791号および米国特許第5,438,082号（Hoechst AG）の各明細書に開示されているもの、例えば、スルホン化ポリアリールエーテルケトン。また、イオン交換官能価をもつポリマー、例えば、国際公開WO94/16002号公報（Allied Signal Inc.）に開示されているもの、と化学的にグラフトできる芳香族ポリマー、例えば、ポリエーテルスルホン。

【0017】5) 下記のを包含する非フッ素化ポリマー。米国特許第5,468,574号明細書（Dais Corporation）に開示されているもの、例えば、炭化水素、例えば、スチレン-（エチレン-プロピレン）-スチレン、スチレン-（エチレン-プロピレン）-スチレンおよびアクリロニトリル-ブタジエン-

スチレンのコポリマーおよびターポリマー、ここでスチレン成分はスルホネート、リン酸基および／またはホスホン酸基で官能化されている。

【0018】6) 下記のを包含する窒素を含有するポリマー。米国特許第5, 599, 639号明細書(Hoechst Celanese Corporation)に開示されているもの、例えば、ポリベンズイミダゾールアルキルスルホン酸およびポリベンズイミダゾールアルキルまたはアリアルホスホネート。

【0019】7) ポリマーを溶融加工可能とする塩化スルホニル(SO_2Cl)またはフッ化スルホニル(SO_2F)基で置換されたイオン交換基を有する前述のポリマーの任意のもの。フッ化スルホニルのポリマーはイオン交換膜に対する前駆体の一部分を形成するか、またはイオン交換膜の引き続く変性により得ることができる。ハロゲン化スルホニル部分は、慣用技術、例えば、加水分解を使用してスルホン酸に変換することができる。

【0020】プロトン伝導性ポリマーではない他のポリマー材料をプロトン伝導性ポリマーに加えて、またはその代わりに使用することができる。例えば、このようなポリマーは双極膜または完全アニオン交換膜を必要とする用途に使用することができる。アニオン交換ポリマーは、一般に、プロトン伝導性ポリマーにおいて固定されたスルホン酸基よりむしろ、第四級アンモニウム基に基づく。これらは、例えば、テトラアルキルアンモニウム基($-\text{N}^+\text{R}_3$)および第四級アンモニウム中心(トスフレックス(Tosflex[®])膜($-\text{N}(\text{R}_1)(\text{CH}_2)_y\text{N}^+(\text{R}_3)$)(Tosohにより供給される))を包含する。しかしながら、前述のプロトン交換ポリマーのすべてはアニオン交換当量を有することができるであろうと考えることができる。

【0021】少なくとも1種のイオン伝導性ポリマーまたはプロトン伝導性ポリマーに加えて、他の非イオン伝導性ポリマー材料を使用することができる。このような非イオン伝導性ポリマーの例は、PTFE、FEP、PVDF、ビトン(Viton[®])および炭化水素のタイプ、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリメチルメタクリレート(polymethylmethacrylate)を包含する。

【0022】このポリマーを溶液の形態で繊維に塗布するのが適当であり、溶液の溶媒は有機性または水性のいずれかを基材とすることができる。前述のポリマーのすべての溶媒は、水、メタノールおよび／若しくは他の脂肪族アルコール、エーテル、アセトン、テトラヒドロフラン(THF)、*n*-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAc)または硫酸若しくはリン酸のようなプロトン性溶媒、並びに／或いは前述の溶媒の混合物、を包含するか、または包含するように変性することができる。しかしながら、欧

州特許(EP)第0, 731, 520号明細書に記載されているようなポリマーの実質的に水性の溶液が好ましいことが見出された。

【0023】本発明の第1の利点は、自立性の寸法安定性の複合膜を製造して、より大きい取扱適性が生ずることである。したがって、本発明の膜は、また、後述するように、下にある多孔質支持体が寸法安定性の高いものであるので、大きい体積の連続的製造方法によりいっそう馴じむ。膜の寸法安定性が高いことからより薄い膜の製造が可能となり、この薄い膜は、水含量のレベルの増加とともに悪化する寸法変化のために、MEA製作の際に取扱いが困難である先行技術の薄い膜の水準より、大きい体積のMEAの製作によりいっそう馴じむ。

【0024】本発明の複合膜の他の利点は、同一のポリマーの匹敵する厚さの非強化イオン伝導性膜が示す固有の伝導性および反応体の気体のクロスオーバーに、実質的に類似する固有のイオン伝導性および反応体の気体のクロスオーバーの双方を有する複合膜が得られるということである。このことは、妥当な伝導性を得るために膜の厚さを実質的に減少しなくてはならない、文献に記載の複合膜を越えた利点を示すものである。

【0025】本発明の他の利点は、特定の用途および／または条件に要求される膜の特性を調整するための、柔軟性が大きいことである。多孔質支持体の形成前に繊維を少なくとも1種の異なる材料でコーティングして、特定の用途に要求される追加の特性を得ることは有益であることがある。異なる特性、例えば、イオン交換容量若しくは当量(EW)および分子量を有するイオン交換ポリマー材料で繊維をコーティングして、生ずる膜の水輸送特性を変更することができる。また、繊維は他の非イオン伝導性ポリマーでコーティングして、それらの表面特性を変化させることができ、例えば、PTFE、FEP、PVDF、ビトン(Viton[®])および炭化水素のタイプ、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリメチルメタクリレートでコーティングして、支持体内に疎水性区域を作るか、または非晶質シリカでコーティングして、いっそう親水性の表面を生成することができる。さらに、この繊維は、例えば白金を触媒として持たせて、当該膜、特により薄い膜、を通して拡散する(気体の拡散クロスオーバーとして知られている)ことができる反応体としての水素および酸素を結合させることができ、またそのように生成した生成物の水は当該膜の湿潤特性を増強する作用をする。

【0026】また、膜内に粒状材料を組込んで、プロトンの移動に有効な部位を増加させおよび／または支持体内の水保持に有効な部位を増加させることは有益であることがある。平均粒度が0.001 μm ~10 μm 、好ましくは0.01 μm ~5 μm 、である酸性アルミナ、シリカ、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、ケイ酸ジルコニウム、酸化タングステン、酸化錫およびゼオライト

のような材料は、使用できる適当な粒子の例である。まず、粒状材料を、例えば、伝導性ポリマー、非伝導性の疎水性若しくは親水性のポリマー、または触媒でコーティングすることができる。

【0027】本発明の1つの態様では、異なる特性の2以上のタイプの繊維を使用し、一緒に混合して均質に混合された多孔質支持体を形成する。

【0028】他の態様では、2以上のポリマー含有層を含んでなり、それらの層の少なくとも1つの層が本発明の複合膜である積層膜が提供される。本発明の2以上の複合膜の層を含んでなる積層膜を形成する場合、各層は同一若しくは異なるタイプの繊維および多孔質支持体を含むことができ、また、各複合膜の層の多孔質支持体内に埋め込まれた同一若しくは異なるタイプのポリマー材料を含むことができる。このような積層構造物を使用すると、例えば、プロトン交換膜の燃料電池のMEAにおけるアノードおよびカソードの側に対して反対の積層膜の性質を調整することができ、例えば、燃料電池における水の管理を改良するか、または低コストのプロトン伝導性膜を使用して積層膜の実質的部分を形成することができる。

【0029】本発明の複合膜は低コストの製造に適する。膜は2つの一般的方法の1つにより製作することができる。無作為に配向した個々の繊維の予備形成された多孔質支持体を用意し、次いでポリマー材料を塗布することによって、膜を製作することができる。これは多数のコーティング法、例えば、プリント、ローリング、Kバー、ドクターブレード法、スプレーまたは薄膜流延により実施することができる。

【0030】本発明の複合膜の好ましい製造法は、連続的製造法を採用することによって無作為に配向した個々の繊維の多孔質支持体を形成し、次いで支持体にポリマー材料を含浸させることからなる。連続的製造法は、製紙技術、カレンダー加工または押出に基づくことができる。例えば、製紙技術に基づく方法では、繊維を水の中に分散させて希薄スラリーを形成し、次いで前記スラリーを動くメッシュのベッド上にコントロールして堆積させて連続的構造物を形成し、この固形分を脱水し、繊維を乾燥圧縮し、次いでポリマー材料の溶液で支持体をニップロールによりコーティング/充填し、さらに適当な時間/圧力/温度の条件下に膜を圧縮/乾燥する。また、繊維とポリマー材料の溶液との混合物をコントロールされた温度/圧力下に押出して、繊維/ポリマーの複合膜のシートを製造することができる。1つの態様では、繊維を少なくとも1種の材料で予備コーティングすることができる。他の態様では、粒状物質を繊維含有スラリーおよび/またはポリマー材料に添加することができる。まず、粒状物質を、例えば、イオン伝導性ポリマー、非伝導性の疎水性若しくは親水性のポリマー、または触媒等でコーティングすることができる。次いで、前

述の連続的製造法の1つにより、膜を形成する。

【0031】慣用の製紙技術のような連続的製造方法を使用する主要な利点は、先行技術の複合膜よりも少ない数の工程において複合膜が容易に製造され、従って複合膜をいっそうコスト的に有効としかつ商業的に価値あるものとすることである。また、多数メートルの連続的長さで、かつ1メートルに等しいか若しくはそれより大きい幅の膜を非常にコスト的に有効な方法で製造することができる。

【0032】本発明は、また、複合膜が本発明によるものである膜電極アセンブリ、およびその製造方法に関する。本発明のさらに他の面は、本発明の複合膜を含んでなる燃料電池およびその製造方法に関する。他の利点は、本出願人による欧州特許出願（EP）第0,791,974号明細書に記載されているような少なくとも1つの電極と本発明の膜を組み合わせ、各個々の成分を製造できるのと同じ速度において膜電極アセンブリを形成することができることである。本発明は燃料電池における複合膜の使用に限定されず、そして本発明の複合膜を含んでなる任意の電気化学的装置は本発明の範囲内に入る。

【0033】

【実施例】本発明を下記の実施例によりさらに説明する。これらの実施例は本発明を限定するものではない。

【0034】例1—（複合膜1）

密度0.2 g/cm³の予備形成された不織ガラス繊維の支持体（Technical Fibre Products、英国カンブリア州ケンダル、により10 g/m²のガラスティッシュ—Optimat 201として提供される）を焼結PTFEのシート上に配置し、欧州特許（EP）第0,731,520号明細書に記載されているようにペルフルオロスルホン酸水溶液をこのガラス繊維ティッシュに塗布した。密度0.25 g/cm³の予備形成された不織ガラスマイクロファイバーの支持体（Technical Fibre Products、英国カンブリア州ケンダル、から「スーパークールM（Supercool M）」として供給される15 g/m²のガラスマットとして提供される）をガラスティッシュ/水性ナフィオン層に塗布し、Optimat 201ガラスティッシュの他の層を上部に堆積させた。この支持体に水性ナフィオンを充填して固体ナフィオンの添加量の合計を13.0 mg/cm²とし、周囲室温において乾燥して、180 μmの厚さの強固な取扱適性の複合膜を製造した。

【0035】アノードとして炭素支持白金/ルテニウム触媒を含有する電極（0.25 mg（Pt）/cm²）およびカソードとして炭素支持白金触媒を含有する電極（0.60 mg（Pt）/cm²）を使用して、複合膜1をMEAに形成した。複合膜1を含むMEAの評価を完全な単一の燃料電池において実施した。80℃の電池

温度において、反応体として H_2 /空気を使用して、各々30psig(ポンド/平方インチゲージ)の圧力、並びに H_2 について1.5および空気について2.0の反応体の化学量論値において、MEAについて電流密度の関数として電圧の分極のプロットをした。323mA/cm²において0.685Vおよび538mA/cm²において0.544Vという生成電池の性能は、同様な厚さの未強化ナフィオン(Nafion[®])117膜から製作して複合膜1とした先行技術のMEAを使用して達成された性能に匹敵する。

【0036】例2-(複合膜2)

12mmの繊維長さの細断されたガラス繊維(A20BC型、Schuller International Group Inc.、コロラド州80217デンバー、郵便私書箱5108、から入手可能)(0.267g)と、ガラスマイクロファイバー(Evanite 608, Evanite Fibre Corporation、米国オレゴン州コバリス、から入手可能)(0.533g)との混合物を混合しながら脱イオン水(500cm³)中に分散させた。生ずる混合物から、製紙技術の原理に基づく単一工程の方法で、本発明の不織支持体を製作し、標準的SCAシート形成装置(AB Lorentzen & Wettre、スウェーデン国ストックホルムS-163 93、私書箱4)によりシートサイズを214cm²とした。このシートを100℃において空気乾燥した。得られたシートを顕微鏡写真を第2図に示す。

【0037】不織ガラス繊維の支持体を焼結PTFEのシート上に配置し、欧州特許(EP)第0,731,520号明細書に記載されているようにペルフルオロスルホン酸水溶液をガラス繊維のマトリックスに塗布した。この構造物にナフィオンの水溶液を充填して、固体ナフィオンの添加量の合計を11.2mg/cm²とし、膜の厚さを70μmとした。複合膜2を例1に記載されているように膜電極アセンブリー(MEA)に形成し、80℃の電池温度において、反応体として H_2 / O_2 を使用して、各々30psigの圧力、並びに H_2 について1.5および O_2 について10.0の反応体の化学量論値において、燃料電池で複合膜2を評価した。電流密度に対する電池電位のプロットを第3図に示す。これが示すように、本発明の複合膜を含むMEAから、すぐれた電池性能が得られた。

【0038】例3-(複合膜3)

12mmの繊維長さの細断されたガラス繊維(A20BC型、Schuller International Group Inc.、コロラド州80217デンバー、郵便私書箱5108、から入手可能)(0.7g)と、ガラスマイクロファイバー(Evanite 608, Evanite Fibre Corporation、米国オレゴン州コバリス、から入手可能)(1.

4g)との混合物を混合しながら脱イオン水(500cm³)中に分散させた。生ずる混合物から、製紙技術の原理に基づく単一工程の方法で、本発明の不織支持体を製作し、特注シート形成装置(例2において使用したシート製造装置に一般的に操作が類似する)によりシートサイズを直径330mm(855.3cm²)とした。このシートを105℃において空気乾燥した。この支持体にナフィオン(Nafion[®])1100EWの低級脂肪族アルコール中5%溶液(Solutions Technologies Inc.、米国ペンシルベニア州19357メンデンホール)をスプレーして、乾燥ナフィオンの添加量を0.42mg/cm²とした。

【0039】予備コーティングされた支持体を焼結PTFEのシート上に配置し、欧州特許(EP)第0,731,520号明細書に記載されているようにペルフルオロスルホン酸水溶液をガラス繊維の支持体に塗布した。この支持体に水性ナフィオンを充填して、完全に乾燥したときには、固体ナフィオン添加量の合計は18.04mg/cm²となった。150℃を越える温度において圧力を加えた後、生じた膜の厚さは59μmであった。複合膜3をMEAに形成し、80℃の電池温度において、反応体として H_2 /空気を使用して、各々30psigの圧力、並びに H_2 について1.5および空気について2.0の反応体の化学量論値において、燃料電池により複合膜3を評価した。電流密度に対する電池電位のプロットを第4図に示し、そして性能は同様な厚さの非強化膜、例えば、ナフィオン112を用いる先行技術のMEAに匹敵する。

【0040】例4-(複合膜4)

12mmの繊維長さの細断されたガラス繊維(A20BC型、Schuller International Group Inc.、コロラド州80217デンバー、郵便私書箱5108、から入手可能)(0.18g)と、ガラスマイクロファイバー(Evanite 608, Evanite Fibre Corporation、米国オレゴン州コバリス、から入手可能)(0.37g)との混合物を混合しながら脱イオン水(500cm³)中に分散させた。生ずる混合物から、製紙技術の原理に基づく単一工程の方法で、本発明の不織支持体を製作し、特注シート形成装置(例2において使用したシート製造装置に一般的に操作が類似する)によりシートサイズを直径330mm(855.3cm²)とした。この支持体を105℃において空気乾燥した。これにより、支持体の厚さは約25μmとなった。得られた支持体の顕微鏡写真を第5図に記載する。この不織支持体にナフィオン1100EWの低級脂肪族アルコール中5%溶液(Solutions Technologies Inc.、米国ペンシルベニア州19357メンデンホール)をスプレーして、乾燥ナフィオンの添加量を0.24mg/cm²とした。

【0041】予備コーティングされた、ガラス繊維の支持体を焼結PTFEのシート上に配置し、欧州特許(E P)第0,731,520号明細書に記載されているようにペルフルオロスルホン酸水溶液をガラス繊維の支持体に塗布した。この支持体に水性ナフィオンを充填して、完全に乾燥したときには、固体ナフィオン添加量の合計は 4.7 mg/cm^2 となった。これにより、 $25\text{ }\mu\text{m}$ の厚さの強固な取扱適性の複合膜が製造された。ガラス繊維の複合膜の3枚のシートを前述したように製造し、 150°C より高い温度において一緒に積層して $60\text{ }\mu\text{m}$ の厚さの完全な膜を形成した。積層複合膜4をMEAに形成し、 80°C の電池温度において、反応体として H_2 /空気を使用して、各々 30 psig の圧力、および H_2 について1.5および空気について2.0の反応体の化学量論値において、燃料電池により積層複合膜4を評価した。電流密度に対する電池電位のプロットを第6図に示し、そして性能は同様な厚さの非強化膜、例えば、ナフィオン112を用いる先行技術のMEAに匹敵する。

【0042】例5-(複合膜5)

石英のマイクロファイバーのフィルター(QM-A型、Whatman International Ltd、英国メイドストーン、から入手可能)を熱水中に入れ、次いで高速機械的楕円攪拌機を使用してそれらを分散させることによって、石英のマイクロファイバーを得た。次いで、このマイクロファイバーを濾過し、乾燥した。石英のマイクロファイバー(0.61 g)を混合しながら脱イオン水(500 cm^3)中に分散させた。生ずる混合物から、製紙技術の原理に基づく単一工程の方法で、本発明の支持体を製作し、特注シート形成装置(例2において使用したシート製造装置に一般的に操作が類似する)によりシートサイズを直径 330 mm (855.3 cm^2)とした。この支持体を 105°C において空気乾燥した。これにより、支持体の厚さが約 $45\text{ }\mu\text{m}$ のとなった。この不織支持体にナフィオン1100EWの低級脂肪族アルコール中5%溶液(Solutions Technologies Inc.、米国ペンシルベニア州19357メンデンホール)をスプレーして、乾燥ナフィオンの添加量を 0.33 mg/cm^2 とした。

【0043】予備コーティングされた、石英繊維の不織支持体を焼結PTFEのシート上に配置し、欧州特許(E P)第0,731,520号明細書に記載されているようにペルフルオロスルホン酸水溶液を石英繊維の支持体に塗布した。この支持体に水性ナフィオンを充填して、完全に乾燥したときには、固体ナフィオン添加量の合計は 4.8 mg/cm^2 となった。石英繊維に基づく複合膜の3枚のシートを前述したように製造し、 150°C を越える温度において一緒に積層して $80\text{ }\mu\text{m}$ の厚さの複合膜を形成した。積層複合膜5をMEAに形成し、

80°C の電池温度において、反応体として H_2 /空気を使用して、各々 30 psig の圧力、並びに H_2 について1.5および空気について2.0の反応体の化学量論値において、燃料電池により積層複合膜5を評価した。電流密度に対する電池電位のプロットを第7図に示し、そして性能は同様な厚さの非強化膜、例えば、ナフィオン112を用いる先行技術のMEAに匹敵する。

【0044】例6

複合膜5から形成されたMEAを含む例5に記載されているような単一の電池を、電流密度を 538 mA/cm^2 に維持し、そして、例えば、F. N. Buchi et al. J. Electrochem. Soc.、142、1895(1995)に記載されているように、電流中断技術を使用して、電池電位および現場の膜抵抗を経時的に追跡することによって、性能の安定性について評価した。第8図が示すように、500時間の連続的燃料電池の作動後、MEAは安定な電池電位を示す。さらに、また、第8図は経時的膜抵抗の測定値を示し、これは膜抵抗が試験の開始時における $0.113\text{ }\Omega\text{ cm}^2$ から500時間の作動後における $112\text{ }\Omega\text{ cm}^2$ まで実質的に変化しないことを示す。本発明の複合膜はPEMFC環境においてすぐれた安定性を示す。

【0045】例7

面積膜抵抗($\Omega\text{ cm}^2$)/膜厚さ(cm)の比により膜の比抵抗を計算し、この膜の比抵抗を使用して、種々の厚さの膜の固有抵抗と比較する。電流中断技術を使用して燃料電池における現場の膜抵抗を測定し、そして電子プローブの微量分析(E PMA)顕微鏡写真から測定されたMEAにおける膜厚さで割ることによって、本発明の複合膜および先行技術の純粋な未強化ナフィオン膜の状態の比抵抗を例1に記載されているように製造したMEAにおいて測定した。MEAが生成した電流密度に対する比抵抗のプロットを第9図に示す。これが示すように、本発明の複合膜は、純粋なナフィオン(Nafion[®])ファミリーの膜に匹敵する比抵抗を有する。

【0046】例8

また、PEMFCの膜はアノードからカソードへの H_2 およびカソードからアノードへの O_2 の気体のクロスオーバーの過度の速度を示さないことが重要である。 H_2 の拡散速度はより高いために、一般に膜を通る O_2 の拡散よりも問題である。例7に記載するMEAにおける膜を通る H_2 の気体のクロスオーバー速度を燃料電池において測定したが、それは、すなわち、開いた回路条件下では電気エネルギーを発生しなかった。空気または O_2 よりむしろ、不活性 N_2 気体(脱酸素された)を燃料電池のカソードの中に通過させ、そして H_2 を燃料電池のアノードの中に通過させた。カソードから O_2 のすべての痕跡を除去するために十分な時間を経過させた後、膜を通過してカソードに行く水素の酸化のための電流(これは速度を決定する)をポテンシオスタット/ガルバノ

スタットを使用して測定し、 H_2 の気体のクロスオーバー速度に変換した。MEAについての膜厚さに対する H_2 の気体のクロスオーバー速度の得られたプロットを第10図に示す。これが示すように、本発明の複合膜は純粋なナフィオン膜に匹敵する気体のクロスオーバー速度を示す。本発明の複合膜を通る気体のクロスオーバー速度は、アノードに供給されている H_2 の0.01%より少ない量である。本発明の複合膜は気密である。

【図面の簡単な説明】

【図1】ガラスティッシュの顕微鏡写真—密度0.2 g(繊維)/ cm^3 、(倍率50×)。

【図2】複合膜2についての繊維支持体の顕微鏡写真。

【図3】複合膜2を有するMEAの単一電池の性能。

【図4】複合膜3を有するMEAの単一電池の性能。

【図5】ナフィオン含浸複合膜4の顕微鏡写真。

【図6】複合膜4を有するMEAの単一電池の性能。

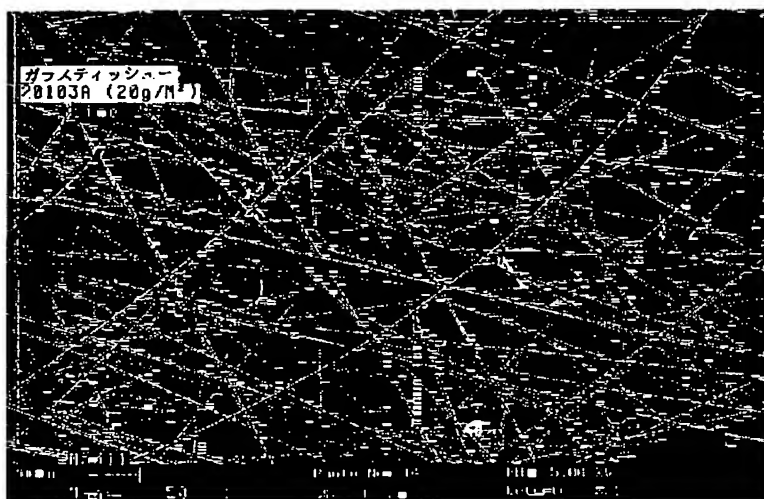
【図7】複合膜5を有するMEAの単一電池の性能。

【図8】複合膜5を有するMEAの安定性。

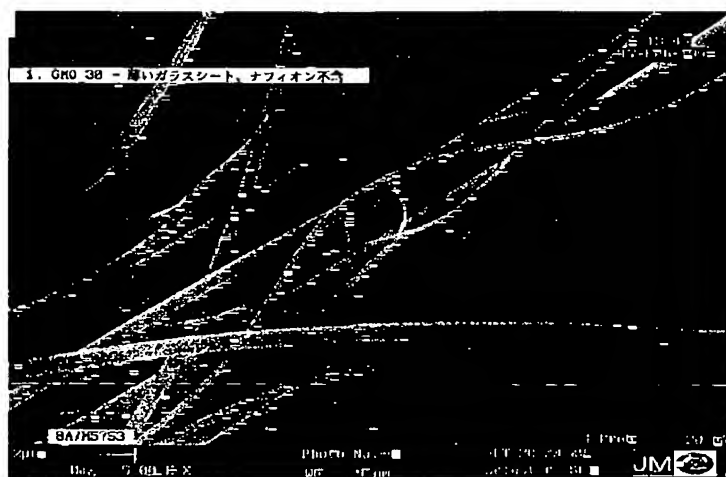
【図9】電流密度に対する比膜抵抗。

【図10】膜厚さに対する水素の気体のクロスオーバー。

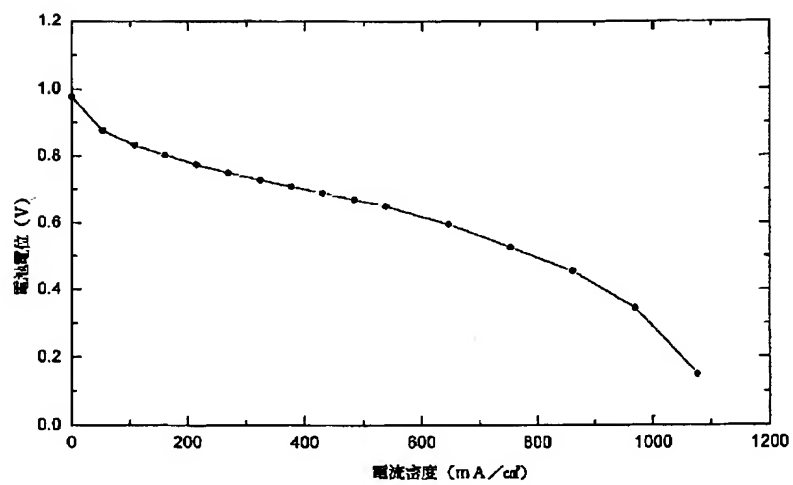
【図1】



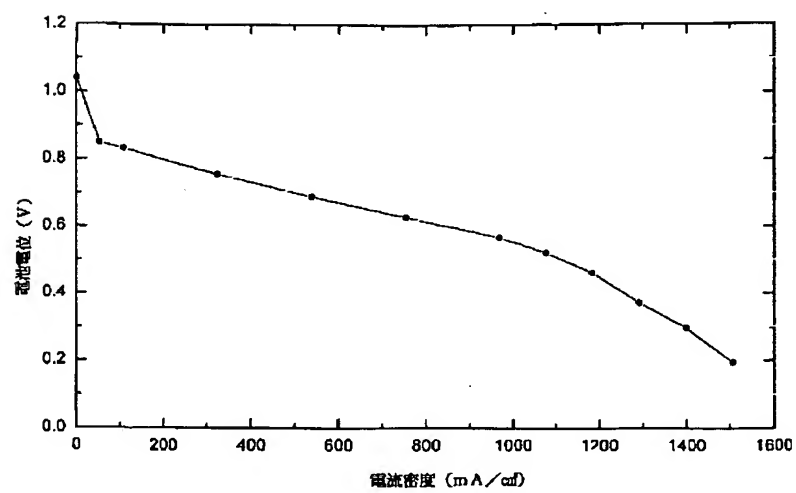
【図2】



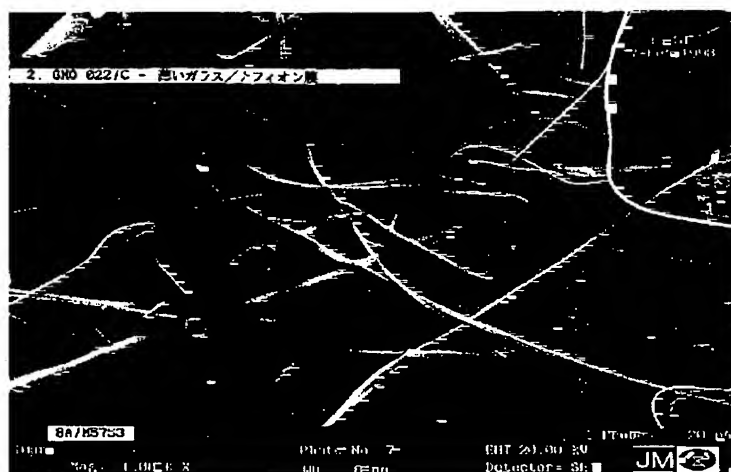
【図3】



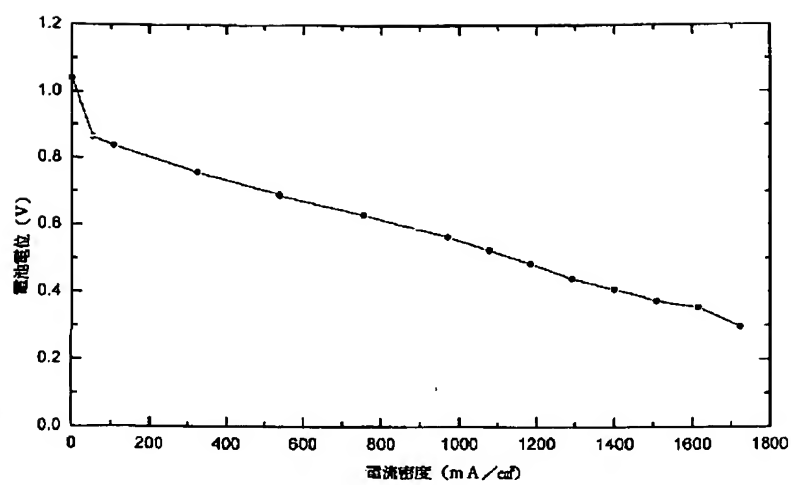
【図4】



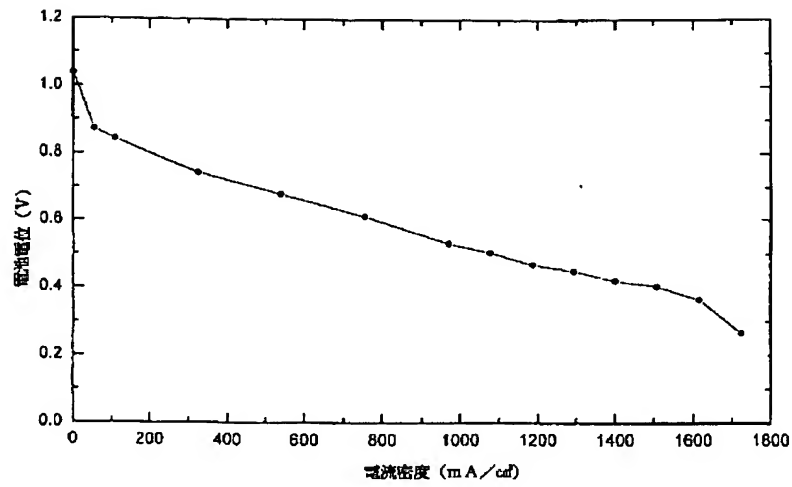
【図5】



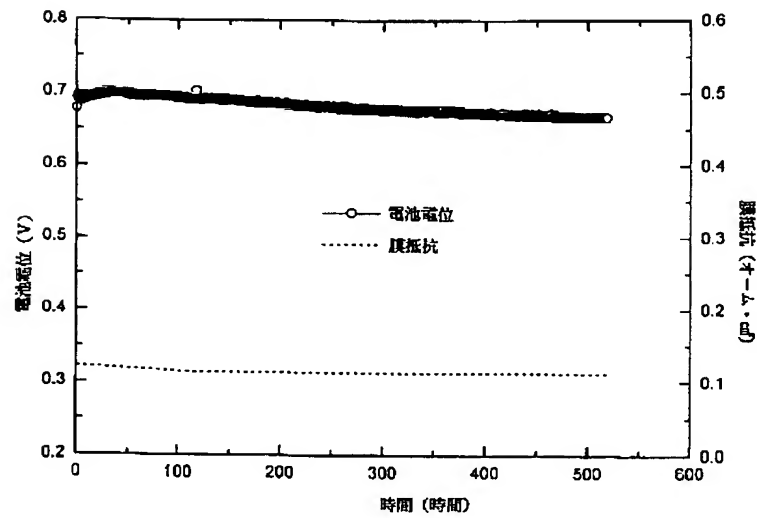
【図6】



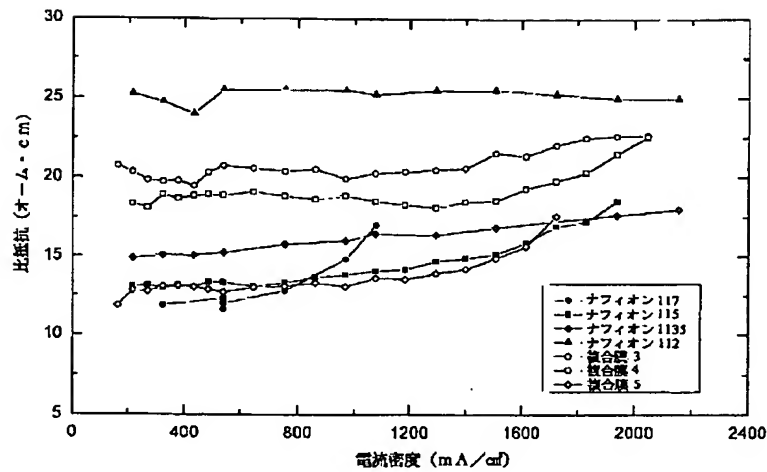
【図7】



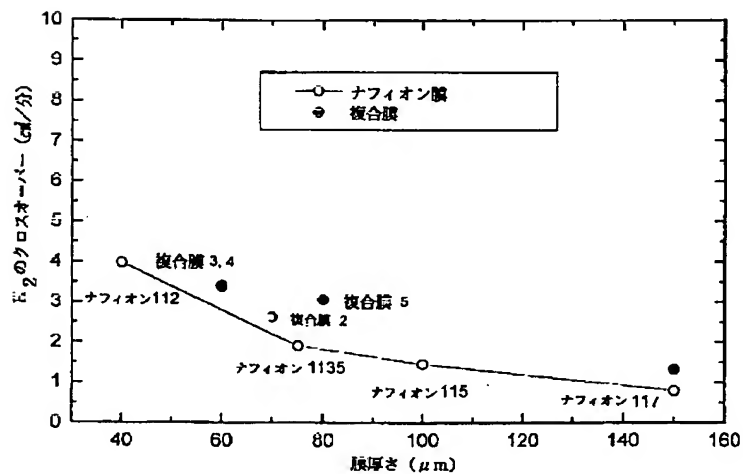
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

H 0 1 M 4/86
8/10

識別記号

F I

H 0 1 M 4/86
8/10

M

(72)発明者 ジョン、マルカム ギャスコイン
イギリス国バックス、ハイウィカム、ブレ
ッドロウ、リッジ、ラウツ、グリーン、リ
ダスカ

(72)発明者 グラハム、アラン、ハーズ
イギリス国レディング、トカーズ、グリー
ン、トカーズ、グリーン、レイン、チェス
ナット、コッティジ

(72)発明者 トーマス、ロバートソン、ラルフ
イギリス国レディング、シャーフトスベリ
ー、ロード、94